

GREEN EMITTING PHOSPHOR FOR FLUORESCENT LAMP

Publication number: JP6240252

Publication date: 1994-08-30

Inventor: CHIYOU KAZUAKI

Applicant: SAMSUNG ELECTRONIC DEVICES

Classification:


- international: **C01F17/00; C09K11/77; C09K11/80; H01J61/30; H01J61/44; C01F17/00; C09K11/77; H01J61/30; H01J61/38; (IPC1-7): C09K11/80**

- european: **C01F17/00D2B; C09K11/77S6; H01J61/30; H01J61/44**

Application number: JP19930193570 19930804

Priority number(s): KR19930001618 19930206

Also published as:

 **DE4321783 (A**

Report a data error he

Abstract not available for JP6240252

Abstract of corresponding document: **DE4321783**

Green-emitting phosphorescent substance comprising cerium- and terbium-activated lanthanum magnesium aluminate of the following formula: $(La_{1-x-y}Ce_xTb_y)_2MgAlbO(3b/2)+a+3$, where $0.2 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.4$, $0.5 \leq a \leq 1.4$ and $14 \leq b \leq 36$. The green-emitting phosphorescent substance according to the invention is used in a fluorescent lamp of the three-band type having highly colouring properties, with both the purity of colour and the light flux maintenance ratio being high, and the luminous intensity being increased at the same time.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-240252

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 K 11/80

識別記号

C P M

庁内整理番号

9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-193570

(22)出願日 平成5年(1993)8月4日

(31)優先権主張番号 9 3 P 1 6 1 8

(32)優先日 1993年2月6日

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(71)出願人 590002817

三星電管株式会社

大韓民国京畿道華城郡台安邑▲しん▼里
575番地

(72)発明者 丁 一赫

大韓民国ソウル特別市江南區論▲けん▼洞
73-22番地

(74)代理人 弁理士 八田 幹雄

(54)【発明の名称】 蛍光ランプ用緑色発光蛍光体

(57)【要約】

【目的】 高演色3波長形蛍光ランプに使われる緑色発光蛍光体を提供する。

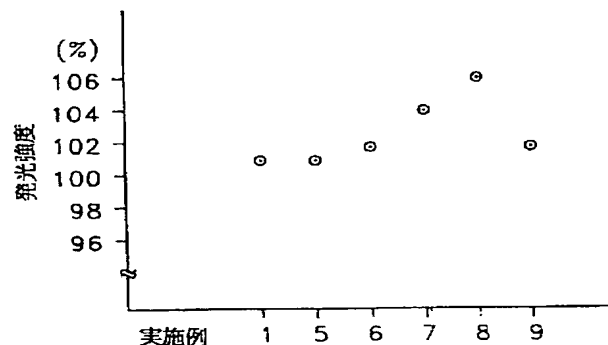
【構成】 下記の一般式で表わすセリウムおよびテルビウム賦活ランタンマグネシウムアルミン酸塩緑色発光蛍光体である。

$(La_{1-x-y}Ce_xTb_y)_2MgaAlbO$

$(3b/2)+a+3$

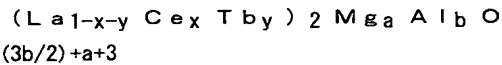
(ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.5 \leq a \leq 1.4$ 、 $1.4 \leq b \leq 3.6$ である。)

【効果】 本発明の緑色発光蛍光体により、色純度および光束維持率を高め、かつ発光強度を向上することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の一般式



(ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.5 \leq a \leq 1.4$ 、 $1.4 \leq b \leq 3.6$ である)で表わすことを特徴とするセリウムおよびテルビウム賦活ランタンマグネシウムアルミン酸塩緑色発光蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は蛍光ランプ用緑色発光蛍光体に係り、特に赤色および青色発光蛍光体と混合して高演色 3 波長形蛍光ランプに使われる緑色発光蛍光体で、発光輝度が高く、かつ光束維持率の改善されたアルミン酸塩系蛍光体に関する。

【0002】

【従来技術】一般に、照明用蛍光ランプには 254nm-Hg 共鳴線を吸収して励起することにより水銀蒸気の紫外線発光を可視光に変換させる蛍光体が主に使われる。従来の照明用蛍光ランプには一般に $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl)_2 : Sb, Mn$ のようなカルシウムハロホスフェート白色発光蛍光体を使用した。最近では蛍光ランプの演色性と発光出力を改善しようとする目的で、割合に狭い範囲の帯域の発光スペクトル分布を有する赤色、緑色および青色発光蛍光体を適当量混合して使う 3 波長形蛍光ランプが実用化しつつある。例えば、青色発光蛍光体としてはユウロピウム賦活アルミン酸バリウムマグネシウム蛍光体 ($BaMg_2Al_{16}O_{27} : Eu^{2+}$) を、緑色発光蛍光体としてはセリウムおよびテルビウム賦活アルミン酸マグネシウム蛍光体 [$(Ce, Tb)MgAl_{11}O_{19}$] を、そして赤色発光蛍光体としてはユウロピウム賦活酸化イットリウム蛍光体 ($Y_2O_3 : Eu^{3+}$) を適切な比率で混合して使う。

【0003】かかる 3 波長形蛍光ランプにおいては各蛍光体の発光色が大幅に相異なるので、蛍光ランプを使う間対応する蛍光体の発光強度が減少すれば色度偏差が生じ演色性も低下する。

【0004】前記高演色 3 波長形蛍光ランプに使われている青色、緑色および赤色発光蛍光体のうち緑色発光蛍光体が占める比率が高いので、緑色発光蛍光体の特性変化により全体白色発光蛍光体の特性にも差があり、緑色発光蛍光体の改良により蛍光ランプの発光効率を向上しうる。

【0005】現在、3 波長形蛍光ランプに使われている緑色発光蛍光体としては、 $LaPO_4 : Ce, Tb$ 、 $La_2O_3 \cdot O.9P_2O_5 \cdot O.2SiO_2 : Ce, Tb$ 、 $Y_2SiO_5 : Ce, Tb$ および $(Ce, Tb)MgAl_{11}O_{19}$ 蛍光体などがある。

【0006】その他、特開昭 62-277488 号には一般式が $v(R_{1-a-b}Ce_aTb_b)_2O_3 \cdot wDO \cdot$

$xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zB_2O_3$ (ここで R は Y、La、Ga のうち少なくとも一つであり、D は Mg、Ca、Ba、Zn のうち少なくとも一つであり、 $0 < a + b \leq 1$ 、 $v \neq 0$ 、 $w \neq 0$ 、 $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $0 \leq z$ 、 $x + y > 0$ 、 $y + z > 0$ 、 $x + z > 0$ である)と表記される緑色発光蛍光体を開示しているが、これは蛍光管内の黒化を改善して可視光線の透過率を増加することを目的とする。

【0007】アメリカ特許 4,088,599 号においては一般式 $X_{3-x}Y_{1-x}SiO_2O_8 : Tb_x, Z_x$ (ここで、X は Ba、Sr、Ca のうち一つであり、Y は Mg、Zn のうち少なくとも一つであり、Z は Li、K、Na のうち少なくとも一つであり、 x は 0.001 ないし 0.95 である)と表記される 3 価テルビウムおよび 1 価アルカリ金属賦活アルカリ土類金属シリケート蛍光体を開示している。

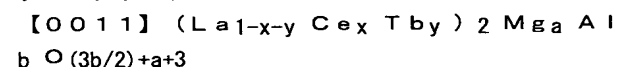
【0008】前述した通り従来の緑色発光蛍光体のうち $LaPO_4$ 系蛍光体は発光強度は優秀であるが、光束維持率が低く色純度が劣る短所がある。また、 $(Ce, Tb)MgAl_{11}O_{19}$ 蛍光体は、現在多用されている照明用蛍光体のうち一つであり、色純度および光束維持率は優秀であるが、発光強度が劣る短所があってこの点の改善を図る必要がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は前記の $(Ce, Tb)MgAl_{11}O_{19}$ 蛍光体の問題点を鑑みて、これと同等な程度に保たせながら発光強度を改善させた緑色発光蛍光体を提供する。

【0010】

【課題を解決するための手段】前述した目的を達成するための本発明の緑色発光蛍光体は、下記の一般式で表わすことを特徴とするセリウムおよびテルビウム賦活ランタンマグネシウムアルミン酸塩緑色発光蛍光体である。



(ここで、 $0.2 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.5 \leq a \leq 1.4$ 、 $1.4 \leq b \leq 3.6$ である。)

【0012】

【作用】以下、添付した図面に基づき本発明をさらに詳しく説明する。

【0013】本発明の緑色発光蛍光体は $(La, Ce, Tb)_2MgAl_{11}O_{19}$ の基本構造式を有する蛍光体で各元素の構成比率を調節することにより発光強度を改善する。

【0014】即ち、前記構造式で賦活剤である Ce と Tb は発光に大きく関わり、La は反応抑制による適正粒子の生成にかかわる。従って、本発明者は Ce、Tb および La、そして Mg と Al の構成比率を調節することにより、発光強度および光束維持率の優秀な緑色発光蛍光体を製造し得る。これによれば、基本構造式が $(La$

a, Ce, Tb) $2\text{MgAl}_2\text{O}_4$ または (La, Ce, Tb) $2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と表記される蛍光体において、賦活剤として添加される Ce および Tb は、母体の La のモル数を基準としてそれぞれ 0.2 ないし 0.7 モルおよび 0.1 ないし 0.4 モルの範囲の量に添加し、Mg の量は、0.5 ないし 1.4 モル、Al の量は 1.4 ないし 3.6 モルの範囲に変化させることにより、発光強度および光束維持率の優秀な緑色蛍光蛍光体を製造し得る。

【0015】本発明において、賦活剤として添加される Ce の添加量が母体の La のモル数を基準として 0.2 モルより少なければ、 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ のエネルギー転移が起こるための Ce の 1 次ピーク生成が減少され発光強度が著しく低下する。一方、Ce の添加量が La の 0.7 モルより多い場合は、相対的に Tb の量が減少して Ce から伝達されるエネルギーを十分に変化できないので発光強度が低下する。従って、Ce と Tb の添加量は前記範囲内にあるべきである。

【0016】また、本発明の蛍光体において、Mg と Al は La と共に母体の基本組成で蛍光体発光のための母体の基本構造を決める。それで、Mg の量が La 2 モルを基準として 0.5 モルより小さいか 1.4 モルより大きい、Al の量が La 2 モルを基準として 1.4 モルより小さいか 3.6 モルより大きければ蛍光体発光のための母体の基本構造から逸脱して発光強度が著しく低下するので前記範囲内にあるべきである。

【0017】本発明の緑色蛍光蛍光体を製造する場合、La 源としては例えば La_2O_3 を、Ce 源としては例えば CeO_2 を、Tb 源としては例えば Tb_4O_7 などのような希土類元素の酸化物を用い、Mg 源としては例えば MgO または MgCO_3 を、そして Al 源としては例えば Al_2O_3 を用いて製造し得る。

【0018】融剤としては LiF、 AlF_3 または MgF_2 などが使える。

【0019】前述したような蛍光体原料それぞれを所定量ずつ取り十分に混合した後耐火性容器に入れ、空気中で 1300 ないし 1400℃ で 2 ないし 4 時間 1 次焼成する。この焼成物を粉砕して 300 メッシュ程度で篩い分離してから弱還元性雰囲気で 1300 ないし 1400℃ で 2 ないし 4 時間 2 次焼成する。2 次焼成物を洗浄し濾過、乾燥後篩い分離して、 $(\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y)_2\text{MgAl}_b\text{O}_{(3b/2)+a+3}$ (ここで、 $0.2 \leq$

$x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.5 \leq a \leq 1.4$ 、 $1.4 \leq b \leq 3.6$ である) の構造式を有する本発明の緑色蛍光蛍光体を製造する。

【0020】

【実施例】以下、実施例を通じて本発明をさらに詳しく説明する。

【0021】但し、下記の実施例は本発明の説明および例示に過ぎず、本発明を特定な実施例に限定するのではない。

【0022】＜実施例 1＞

【0023】

【表 1】

蛍光体原料および融剤	
成分組成	混合量 (モル)
La_2O_3	0.2 (La として 0.4)
CeO_2	1.0
Tb_4O_7	0.15 (Tb として 0.6)
MgO	1.0
Al_2O_3	7.0 (Al として 1.4)
LiF	0.15

【0024】上記表 1 に示すような量の蛍光体原料および融剤を取り十分に混合した後、空気中で 1400℃ で 2 時間 1 次焼成した。この焼成物を粉砕して 300 メッシュ程度で篩い分離した後、弱還元性雰囲気で 1300℃ で 2 時間の間 2 次焼成した。2 次焼成物を洗浄し濾過、乾燥後篩い分離して、 $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_{0.3})_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造式を有する本発明の緑色蛍光蛍光体を製造した。

【0025】＜実施例 2＞

【0026】

【表 2】

蛍光体原料および融剤	
成分組成	混合量 (モル)
La_2O_3	0.2 (Laとして0.4)
CeO_2	1.0
Tb_4O_7	0.15 (Tbとして0.6)
MgO	1.39
Al_2O_3	14.0 (Alとして28)
AlF_3	0.3

【0027】上記表2に示すような量の蛍光体原料および融剤を取り実施例1と同一な方法で実施して (La 0.2 Ce 0.5 Tb 0.3) $2\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 構造式を有する本発明の緑色発光蛍光体を製造した。

【0028】＜実施例3＞

【0029】

【表3】

蛍光体原料および融剤	
成分組成	混合量 (モル)
CeO_2	1.2
Tb_4O_7	0.2 (Tbとして0.8)
MgO	0.5
Al_2O_3	11.0 (Alとして22)
MgF_2	0.4

【0030】上記表3に示すような量の蛍光体原料および融剤を取り十分に混合した後、酸化雰囲気中で1300℃で4時間の間1次焼成する。この焼成物を粉碎して300メッシュ程度で篩い分離した後、弱還元性雰囲気中で1300℃で2時間の間2次焼成した。2次焼成物を洗浄し濾過、乾燥後篩い分離して、(Ce 0.6 Tb 0.4) $2\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造式を有する本発明の緑色発光蛍光体を製造した。

【0031】＜実施例4＞

【0032】

【表4】

蛍光体原料および融剤	
成分組成	混合量 (モル)
La_2O_3	0.7 (Laとして1.4)
CeO_2	0.4
Tb_4O_7	0.05 (Tbとして0.2)
MgCO_3	0.5
Al_2O_3	18.0 (Alとして36)
LiF	0.5

【0033】上記表4に示すような量の蛍光体原料および融剤を取り実施例1と同様の方法で実施し、(La 0.7 Ce 0.2 Tb 0.1) $2\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造式を有する本発明の緑色発光蛍光体を製造した。

【0034】＜実施例5＞

【0035】

【表5】

蛍光体原料および融配	
成分組成	混合量 (モル)
La_2O_3	0.2 (Laとして0.4)
CeO_2	1.0
Tb_4O_7	0.15 (Tbとして0.6)
MgCO_3	1.0
Al_2O_3	8.0 (Alとして16)
LiF	0.5

【0036】上記表5に示すような量の蛍光体原料および融剤を取り実施例1と同様の方法で実施し、 $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_{0.3})_2\text{MgAl}_{16}\text{O}_{28}$ 構造式を有する本発明の緑色発光蛍光体を製造した。

【0037】＜実施例6＞実施例5と同様に実施し、A

I_2O_3 の量を10モル (Alとして20モル) として $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_{0.3})_2\text{MgAl}_{20}\text{O}_{34}$ 構造式を有する本発明の緑色発光蛍光体を製造した。

【0038】＜実施例7＞実施例5と同様に実施し、 Al_2O_3 の量を12モル (Alとして24モル) として $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_{0.3})_2\text{MgAl}_{24}\text{O}_{40}$ 構造式を有する本発明の緑色発光蛍光体を製造した。

【0039】＜実施例8＞前記実施例5と同様に実施し、 Al_2O_3 の量を14モル (Alとして28モル) として $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_{0.3})_2\text{MgAl}_{28}\text{O}_{46}$ 構造式を有する本発明の緑色発光蛍光体を製造した。

【0040】＜実施例9＞実施例5と同様に実施し、 Al_2O_3 の量を16モル (Alとして32モル) として $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_{0.3})_2\text{MgAl}_{32}\text{O}_{52}$ 構造式を有する本発明の蛍光体を製造した。

【0041】本発明の緑色発光蛍光体の発光特性を評価するため、 $(\text{Ce}, \text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 蛍光体の発光輝度を基準として実施例1ないし実施例9で製造した蛍光体の発光輝度を測定してその結果を色座標と共に表6に示した。

【0042】

【表6】

	相対輝度 (%)	主ピーク (nm)	色 座 標	
			x	y
比較例	100	556	0.3398	0.5732
実施例1	101	553	0.3240	0.5846
実施例2	103	553	0.3242	0.5843
実施例3	100	554	0.3260	0.5840
実施例4	98	551	0.3221	0.5862
実施例5	101	553	0.3243	0.5847
実施例6	102	552	0.3230	0.5827
実施例7	104	553	0.3240	0.5850
実施例8	106	553	0.3250	0.5852
実施例9	104	553	0.3245	0.5848

【0043】前記の表6から分かるように、実施例1ないし9で製造した本発明の緑色発光蛍光体は従来の $(\text{Ce}, \text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 蛍光体と比較する際、色座標においては殆ど変化がなく、発光輝度は6%まで向上したことが分かる。

【0044】図1は特に Al_2O_3 の添加量を変化させた実施例1および5ないし9で製造した本発明の蛍光体の発光強度を、 $(\text{Ce}, \text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 蛍光体を基準(100%)とした相対値で示したグラフである。これによれば、 Al_2O_3 を本発明の範囲内で調節することにより蛍光体の発光強度が向上することが分かった。

【0045】図2は前記 $(\text{Ce}, \text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 蛍光体の発光スペクトル (図中、実線で表したグラフ) と実施例8で製造した本発明の緑色発光蛍光体の発光スペクトル (図中、破線で表したグラフ) を示すグラフである。これによれば、発光色相および色純度において本発明の蛍光体と基準となる蛍光体間に殆ど差がないことが分かった。

【0046】

【発明の効果】以上述べたように、 $(\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y)_2\text{MgAl}_b\text{O}_{(3b/2)+a+3}$ の構造式を有する本発明の緑色発光蛍光体は従来の蛍光ランプ用緑色発光蛍光体の問題点を改善して、色純度および光束維持率を

高く保ちながらも発光強度を向上した新たな組成の蛍光体で、赤色および青色発光蛍光体と混合して高演色3波長形蛍光ランプに使う際さらに適合である。

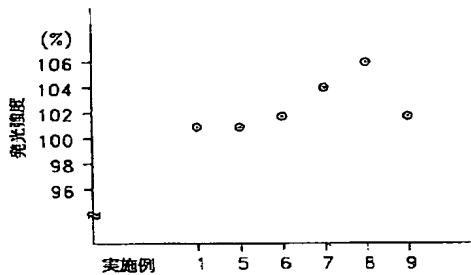
【0047】本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する技術者に明かなように、特許請求の範囲とこれらの均等性の範囲内で決定される本発明の核心とその範囲を逸脱せず、本発明の緑色発光蛍光体およびこれを採用して製造された蛍光ランプには種々の変形と限定が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は実施例1および5ないし9で製造した緑色発光蛍光体の発光強度を比較蛍光体に対する相対値で示したグラフである。

【図2】 図2は実施例8で製造した緑色発光蛍光体の発光スペクトル（図中、実線で表したグラフ）と比較蛍光体の発光スペクトル（図中、破線で表したグラフ）を示したグラフである。

【図1】



【図2】

